



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09059091 A**(43) Date of publication of application: **04 . 03 . 97**

(51) Int. Cl.

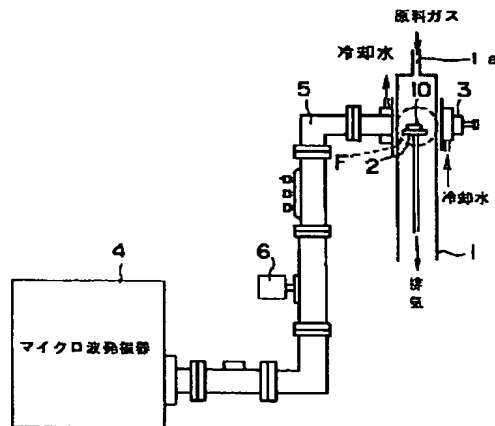
C30B 29/04(21) Application number: **07216018**(71) Applicant: **TOKYO GAS CO LTD**(22) Date of filing: **24 . 08 . 95**(72) Inventor: **ISHIKURA TAKEFUMI
YAMASHITA SATOSHI
NADEIN MARESHIYARU**(54) **DIAMOND CRYSTAL AND ITS PRODUCTION**

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a nearly hexahedral diamond single crystal having excellent characteristics and comprising six (100) faces by growing a crystal under specific conditions by a chemical vapor phase growing method on a substrate not binding to carbon.

SOLUTION: A reaction vessel 1 is kept to high vacuum and a raw material gas obtained by mixing a hydrocarbon gas with oxygen and hydrogen in a previously determined rate is introduced into the reaction vessel 1 and a microwave oscillator 4 is started and microwave is led through a waveguide 5 to a reaction field F of the reaction vessel 1 to produce a plasma. A substrate 10 for diamond deposition which is subjected to nucleic formation treatment of diamond is put on a supporting stand 2 of the substrate and put into the plasma formed in the reaction field F. A diamond crystal is grown while keeping a ratio of carbon atom number to total molecular number of the raw material gas to $\leq 0.3\%$ and keeping a temperature of the substrate to $\approx 725^{\circ}\text{C}$ to provide the objective diamond crystal which is a nearly hexahedral single crystal whose shape comprises six (100) faces.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-59091

(43) 公開日 平成9年(1997)3月4日

(51) Int.Cl.⁹

C 3 0 B 29/04

識別記号

庁内整理番号

F I

C 3 0 B 29/04

技術表示箇所

S

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全7頁)

(21) 出願番号 特願平7-216018

(22) 出願日 平成7年(1995)8月24日

(71) 出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72) 発明者 石倉 威文

東京都目黒区中目黒4-13-21

(72) 発明者 山下 敏

東京都豊島区東池袋1-48-6

(72) 発明者 ナディン・マレシャル

東京都豊島区雑司が谷1-25-1

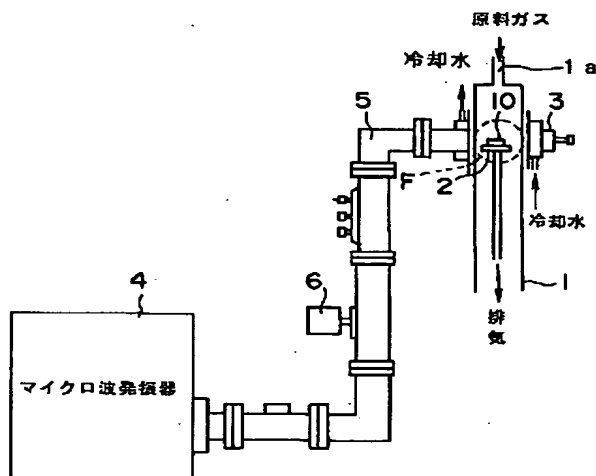
(74) 代理人 弁理士 鈴木 弘男

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド結晶およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 6つの(100)面から成る六面体すなわちサイコロ状のダイヤモンドを提供するとともにその製造方法を提供すること。

【解決手段】 化学的気相成長法によって炭素と結合しない基板10上にダイヤモンド結晶を合成するダイヤモンド結晶の製造方法において、化学的気相成長法における原料ガスを少なくとも炭素と水素を含み且つ全分子数に対する炭素原子数の割合が0.3%以下であるガスにし、基板10の温度を725℃以上にしてダイヤモンド結晶を成長させることにより、その形状が6つの(100)面から成るほぼ六面体の単結晶であるダイヤモンド結晶を製造するようした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学的気相成長法によって基板上に合成される(100)配向したダイヤモンド結晶であって、その形状が6つの(100)面から成るほぼ六面体の単結晶であることを特徴とするダイヤモンド結晶。

【請求項2】 化学的気相成長法によって炭素と結合しない基板上にダイヤモンド結晶を合成するダイヤモンド結晶の製造方法において、前記化学的気相成長法における原料ガスを少なくとも炭素と水素を含み且つ全分子数に対する炭素原子数の割合が0.3%以下であるガスにし、前記基板の温度を725℃以上にしてダイヤモンド結晶を成長させることにより、請求項1に記載のダイヤモンド結晶を製造することを特徴とするダイヤモンド結晶の製造方法。

【請求項3】 化学的気相成長法によって炭素と結合しない基板上にダイヤモンド結晶を合成するダイヤモンド結晶の製造方法において、前記化学的気相成長法における原料ガスを少なくとも炭素と水素を含み且つ全分子数に対する炭素原子数の割合が0.3%以下であるガスにし、前記基板の温度を725℃以上にして、ダイヤモンド結晶が基板上を活発に運動しなくなるまでダイヤモンド結晶を成長させ、その後、前記原料ガスの全分子数に対する炭素原子数の割合を増加させて前記ダイヤモンド結晶を成長させ、その後、前記原料ガスの全分子数に対する炭素原子数の割合を再度0.3%以下にして前記ダイヤモンド結晶の形状を整えることにより、請求項1に記載のダイヤモンド結晶を製造することを特徴とするダイヤモンド結晶の製造方法。

【請求項4】 前記基板が銅板である請求項2または3に記載のダイヤモンド結晶の製造方法。

【請求項5】 前記原料ガスがメタンガスを含む請求項2ないし4のいずれか1項に記載のダイヤモンド結晶の製造方法。

【請求項6】 前記原料ガスが酸素を含み、該原料ガス内の酸素原子と炭素原子との比率が1:1である請求項2ないし5のいずれか1項に記載のダイヤモンド結晶の製造方法。

【請求項7】 前記原料ガスが高周波、直流またはマイクロ波を励起源とするプラズマにより活性化される請求項1ないし6のいずれか1項に記載のダイヤモンド結晶の製造方法。

【請求項8】 前記原料ガスが熱フィラメントにより活性化される請求項1ないし6のいずれか1項に記載のダイヤモンド結晶の製造方法。

【請求項9】 前記原料ガスがアークジェットにより活性化される請求項1ないし6のいずれか1項に記載のダイヤモンド結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子材料、光学材料、工具あるいは硬度測定などに優れた特性を有するダイヤモンド結晶およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ダイヤモンドは、きわめて大きな熱伝導性、高い硬度、大きな耐摩耗性、極めて大きな屈折率と反射率、電気伝導性などを有すること、また、バンドギャップが広く、紫外線発光素子や紫外線レーザーとなり得ることが期待されていることなど特異な特性を有していることから、装飾品としてはもちろんのこと、硬度計、工具、研磨材、電子材料などに利用されており、最近では光学材料や半導体材料への応用も検討されている。

【0003】ダイヤモンドは結晶面によって原子の密度や原子の配列が異なるためにその物性も異なり、特にダイヤモンドの(100)面は不純物や結晶欠陥が入りにくいことから結晶性が高いことが知られている。このため、(100)面で構成されるダイヤモンド結晶は他の面と比べて上述のダイヤモンドの特徴をより強く示すと予想される。

【0004】ところで、近年、気相からダイヤモンドを低圧で合成する化学的気相成長法(CVD法)が研究、開発され、種々の方式のCVD法が試みられているが、上述したような応用面を考えると、CVD法により合成されるダイヤモンドの結晶配向が任意に制御できることが必要である。しかし、通常、CVD法で得られるダイヤモンドの結晶配向はランダムであり、制御できるものではなかった。

【0005】従来、CVD法により合成されるダイヤモンドの結晶配向を制御する技術がわずかではあるが知られている。その1つは、特開平2-160695号公報に開示された方法であり、銅の単結晶基板に有機化合物を含有する原料ガスを活性化して(111)面が基板と平行に成長した六面体の単結晶的なダイヤモンドを析出する方法である。また、別の方法は、特開平5-270977号公報に開示された方法であり、核形成密度を小さくし、原料ガスにおける酸素と炭素との比率を適当な値にすることによって、上面が(111)面または(100)面を持った平板状ダイヤモンドを析出する方法である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上述したようなダイヤモンドの(100)面の特徴をより有効に生かすためには、6つの(100)面から成る六面体すなわちサイコロ状のダイヤモンドとするのが好ましい。

【0007】しかしながら、上述の特開平2-160695号公報に開示された方法や特開平5-270977号公報に開示された方法では、ダイヤモンドの形状がサイコロ状になるように制御することはできない。また、上述の特開平5-270977号公報に開示されているような上面が(100)面を持った平板状ダイヤモンド

の場合、側面部は必ずしも(100)面で構成されていない。

【0008】紫外線レーザーなどの光学応用を考えた場合、6つの(100)面から成る六面体すなわちサイコロ状のダイヤモンドは、その形状から平板状ダイヤモンドに比較して、光の閉じ込め効率がより高いことが予想され、優れた特性が期待できる。

【0009】本発明は上記の点にかんがみてなされたもので、6つの(100)面から成る六面体すなわちサイコロ状のダイヤモンドを提供するとともにその製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の目的を達成するために、化学的気相成長法によって炭素と結合しない基板上にダイヤモンド結晶を合成するダイヤモンド結晶の製造方法において、化学的気相成長法における原料ガスを少なくとも炭素と水素を含み且つ全分子数に対する炭素原子数の割合が0.3%以下であるガスにし、基板の温度を725℃以上にしてダイヤモンド結晶を成長させることにより、その形状が6つの(100)面から成るほぼ六面体の単結晶であるダイヤモンド結晶を製造するようした。

【0011】

【発明の実施の形態】以下本発明を図面に基づいて説明する。

【0012】以下に説明する実施の形態はマイクロ波プラズマCVD法によるダイヤモンド合成に係る例であり、図1にダイヤモンド合成装置であるマイクロ波プラズマCVD装置を示す。

【0013】この装置は従来知られているものと同じ構造で、1はダイヤモンドを合成する石英製の反応容器、2は反応容器1内に設けられた基板支持台、3はマイクロ波を反射する反射板、4は励起源としてのマイクロ波発振器、5はマイクロ波発振器4により発生されるマイクロ波を反応容器1の反応場F(破線の丸で示す)に導く導波管であり、導波管5にはマイクロ波発振器4に供給される電力を監視する電力モニタ6が設けられてい

る。

【0014】上記装置によりダイヤモンドを合成するには、まず反応容器1を高真空にし、ガス導入口1aから、原料ガスとして、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、ベンゼンなどの炭化水素ガスと、酸素と、水素の予め定めた割合の混合ガスを反応容器1内に導入し、マイクロ波発振器4を起動させ導波管5を介してマイクロ波を反応容器1の反応場Fに導きプラズマを生成する。混合ガスの導入により反応容器1内の圧力を所定の圧力に維持する。その後基板支持台2にダイヤモンド析出用の基板10としての銅板を乗せたものを反応容器1内の反応場Fに形成されているプラズマ内に入れる。このとき基板10である銅板にはダイヤモンドの核形成処理を施しておく。この核形成処理は傷付け処理や炭素イオンの打込み処理など従来から知られている処理でよい。反応容器1の反応場Fの周辺部は冷却水で冷却されている。原料ガスにおける炭化水素ガスの濃度は0.3%以下の低濃度にし、基板10の温度は725℃以上にしてダイヤモンド結晶を析出させる。この方法によって得られたダイヤモンド結晶は(100)配向が多く、その形状はサイコロ状の孤立粒子となる。

【0015】次に本発明の発明者らが行ったダイヤモンドの合成実験を説明する。

【0016】実験には図1に示したマイクロ波プラズマCVD装置を用いた。マイクロ波発振器4の発振周波数は2450MHz、出力は400~600Wである。ダイヤモンド合成のための原料ガスは、メタンガスと、酸素と、水素との混合ガスであり、全原料ガスの供給量は100ccm(ccm³/分)一定とし、メタンと酸素の供給量を変えた。ダイヤモンドを析出させる基板10には銅板を用いた。銅板すなわち基板10の温度は710℃~750℃であった。基板温度は放射温度計を用いて非接触で測定した。放射温度計の放射率(ϵ)は1.0とした。

【0017】実験の結果を表1に示す。

【0018】

【表1】

実験 No	メタン 供給量 (ccm)	酸 素 供給量 (ccm)	CNR (%)	C : O 原子数 比	基 板 温 度 (℃)	結晶の配向面	結晶の形状
1	0.2	0.1	0.2	1 : 1	750	(100)配向が 多い	(100)面が大きく 出たサイコロ状
2	0.3	0.15	0.3	1 : 1	750	(100)配向と (111)配向が ほぼ同数	(100)面が大きく 出たサイコロ状
3	1.0	0.5	1.0	1 : 1	750	(111)配向が 多い	(111)面と(100)面 が同じぐらい出た 六-八面体
4	2.0	1.0	2.0	1 : 1	750	(111)配向が 多い	(111)面と(100)面 が同じぐらい出た 六-八面体と、 (111)面の大きな 板状
5	0.4	0.2	0.4	1 : 1	710 720	(111)配向が 多い	(111)面の大きな 板状
6	1.0	0.5	1.0	1 : 1	710 720	(111)配向が 多い	(111)面の大きな 板状
7	2.0	1.0	2.0	1 : 1	710 720	(111)配向が 多い	(111)面の大きな 板状

メタンおよび酸素については供給量 (ccm) を示し、さらに原料ガスにおける炭素原子数の割合 (メタン濃度) CNR と、炭素と酸素の原子数比 (C : O) を示してある。なお、本発明において、「炭素原子数の割合 C

NR」は数1で表される。

【0019】

【数1】

$$\begin{aligned} \text{炭素原子数の割合CNR (\%)} &= (\text{炭素化合物の供給量}) \times (\text{炭素化合物1分} \\ &\quad \text{子中の炭素原子数}) / \text{原料ガスの供給量} \\ &= (\text{炭素化合物の分子数}) \times (\text{炭素化合物1分} \\ &\quad \text{子中の炭素原子数}) / \text{原料ガスの全分子数} \\ &= \text{炭素原子数} / \text{原料ガスの全分子数} \end{aligned}$$

次に、表1に示した実験結果を整理する。

【0020】実験No. 1ではCNRを0.2%にし、基板温度をほぼ750℃にした。この実験で得られたダイヤモンド結晶は、(100)配向の粒子が多く、結晶の形状は(100)面が大きく出たサイコロ状であった。

【0021】実験No. 2ではCNRを0.3%にし、基板温度をほぼ750℃にした。この実験で得られたダイヤモンド結晶は、(100)配向の粒子と(111)配向の粒子がほぼ同数であり、結晶の形状は(100)面が大きく出たサイコロ状であった。

【0022】実験No. 3ではCNRを1.0%にし、基板温度をほぼ750℃にした。この実験で得られたダイヤモンド結晶は、(111)配向の粒子が多く、結晶の形状は(111)面と(100)面が同じぐらいに出た六-八面体であった。

【0023】実験No. 4ではCNRを2.0%にし、基板温度をほぼ750℃にした。この実験で得られたダイヤモンド結晶は、(111)配向の粒子が多く、結晶の形状は(111)面と(100)面が同じぐらいに出

た六-八面体と(111)面の大きな板状であった。

【0024】実験No. 5ではCNRを0.4%にし、基板温度をほぼ710～720℃にした。この実験で得られたダイヤモンド結晶は、(111)配向の粒子が多く、結晶の形状は(111)面が大きな板状であった。

【0025】実験No. 6ではCNRを1.0%にし、基板温度をほぼ710～720℃にした。この実験で得られたダイヤモンド結晶は、(111)配向の粒子が多く、結晶の形状は(111)面が大きな板状であった。

【0026】実験No. 7ではCNRを2.0%にし、基板温度をほぼ710～720℃にした。この実験で得られたダイヤモンド結晶は、(111)配向の粒子が多く、結晶の形状は(111)面が大きな板状であった。

【0027】以上の実験結果に基づいて考察すると、原料ガスにおける炭化水素ガスの濃度は0.3%以下の低濃度にし、基板温度を720℃を越える温度たとえば725℃以上にすると、(100)配向でその形状はサイコロ状のダイヤモンド結晶を析出させることがわかる。原料ガスにおける炭化水素ガスの濃度を低くしすぎると、基板10に形成したダイヤモンドの核がエッチング

され、ダイヤモンドが析出されないので、炭化水素ガスの濃度はエッチングがされない程度の低濃度にするのがよい。

【0028】ところで、上述のように原料ガスにおける炭化水素ガスの濃度を0.3%以下の低濃度にしてダイヤモンドの析出を行うと、ダイヤモンドの成長速度が非常に遅くなってしまふ。そこで、以下にこの成長速度の問題を解決する方法を説明する。

【0029】炭素と結合しない材質から成る基板、たとえば銅板に形成した核を成長させダイヤモンドを析出させる場合、ダイヤモンド結晶が基板上を移動、回転、傾きといった運動をすることが知られている。ダイヤモンド結晶の大きさが約50nm以下のまだ小さいうちにはこの基板上での運動が活発であり、大きさが約500nmを越えるとほとんど運動しなくなる。従って、ダイヤモンドの結晶の大きさが約50nmを越えるぐらいになるまで上述の濃度条件を保持すれば、その後は濃度条件を変えたとしても結晶の配向が変わることはほとんどなく、(100)配向のダイヤモンド結晶を得ることができる。

【0030】図2(a)～(e)は本発明のダイヤモンド結晶の製造方法におけるダイヤモンド結晶の形状と配向の変化を示す図である。

【0031】図2(a)は、基板10上にダイヤモンドの核11を形成した状態の図であり、この状態では配向は生じていない。図2(a)に示す状態から上述のような炭化水素ガスの濃度を0.3%以下の低濃度にする濃度条件の下でダイヤモンドの析出を行うと、図2(b)に示すように、(100)面が優先的に発生し、ダイヤモンド結晶は6つの(100)面から成る六面体となる。この状態ではダイヤモンド結晶の大きさは約50nm以下であるため基板上での運動は活発に行われているが、ダイヤモンド結晶の面のうち面積の一番大きな面が基板10に接触するように回転や傾きが行われるため図2(c)に示すように(100)配向となる。

【0032】ダイヤモンド結晶の大きさが約50nmを越えると、基板上でのダイヤモンド結晶の運動が活発でなくなるので、このタイミングで炭化水素ガスの濃度を0.3%以下の低濃度から0.4%以上の高濃度に変えてダイヤモンドの析出を続ける。すると、成長速度は上がるが、すでに(100)面が大きく出ているし、基板上でのダイヤモンド結晶の運動が活発でないので、ダイヤモンド結晶は(100)配向のままで成長を続ける。このようにして所望の大きさまで成長させたダイヤモンド結晶は、図2(d)に示すように、(111)面が多少生じた六八面体となる。

【0033】このサイコロ状に近い六八面体のダイヤモンド結晶であっても将来的に利用可能性が大きいが、さらに正六面体に近いダイヤモンド結晶を得たい場合には、炭化水素ガスの濃度を再び0.3%以下の低濃度に

しててダイヤモンドの析出を続ける。すると、図2(e)に示すように、(100)面が大きく出るようになり、より正六面体に近いサイコロ状のダイヤモンド結晶を得ることができる。

【0034】以上で本発明の実施の形態の説明を終るが、本発明で使用できるダイヤモンド合成用の原料ガスとしては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ヘキサン、エチレン、ベンゼン、アセチレンなどの炭化水素と水素ガスとの混合ガス、この混合ガスに酸素ガスまたは二酸化炭素を加えたもの、あるいはメタノール、エタノール、アセトンなどの含酸素有機化合物と水素ガスとの混合ガス、一酸化炭素と水素ガスとの混合ガスなどが利用できる。本発明によるダイヤモンドの合成に用いられる原料ガスの構成成分である炭素成分は炭素化合物の種類によらない。

【0035】本実施の形態では基板として銅板を用いたが、ダイヤモンド結晶が配向する理由が上で説明したようになるので、ダイヤモンド結晶の配向時の振舞いが同じであるような材質すなわち炭素と結合しない材質(たとえば白金、金、銀)の基板であれば銅板に代えて使用することができる。さらに、本発明で使用できる基板は、無垢の金属材料だけでなく、たとえばシリコン、酸化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、サファイア、モリブデン、タングステンのようなダイヤモンドを合成する環境で安定な材料に、真空蒸着、スパッタリング、イオンビーム成膜、イオンプレーティングなどのPVD法、CVD法、メッキなどにより銅、金、銀、白金などの薄膜を成膜したものでもよい。

【0036】また本実施の形態ではマイクロ波プラズマを用いたプラズマCVD法によりダイヤモンドを合成したが、本発明は直流放電プラズマ、熱プラズマ、高周波熱プラズマを利用することもできるし、熱フィラメントCVD法、電子衝撃CVD法、アークジェット法なども利用することができる。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、6つの(100)面から成る六面体すなわちサイコロ状のダイヤモンドを製造することができる。

【0038】また、本発明によれば、サイコロ状のダイヤモンドを得るために要する時間を短縮することができるという効果もある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるダイヤモンド結晶を製造するためのマイクロ波プラズマCVD装置の概略構成を示す図である。

【図2】(a)～(e)は本発明のダイヤモンド結晶の製造方法におけるダイヤモンド結晶の形状と配向の変化を示す図である。

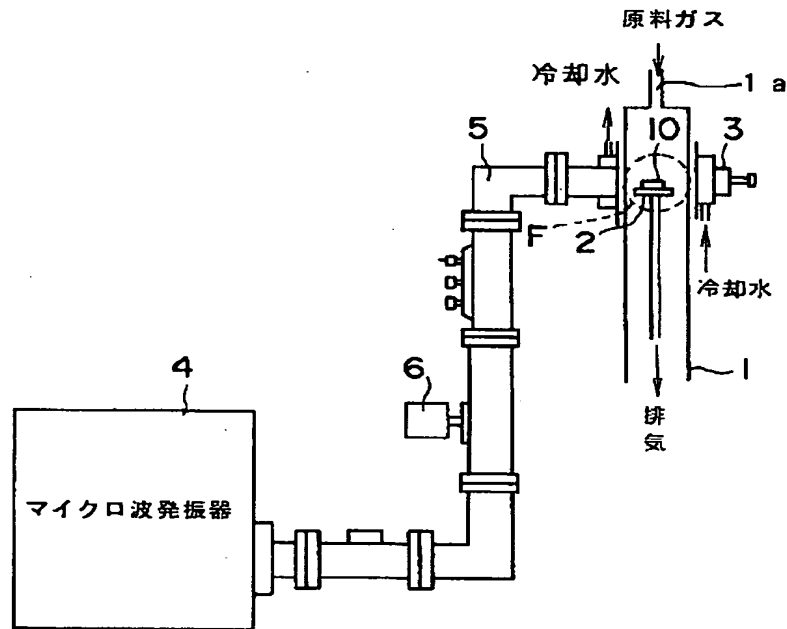
【符号の説明】

1 反応容器

- 2 基板支持台
- 3 反射板
- 4 マイクロ波発振器
- 5 導波管

- 6 電力モニタ
- 10 基板
- 11 核

【図1】



【図2】

